

(11)特許出願公開番号

特開2001-11174

(P2001-11174A)

(43)公開日 平成13年1月16日(2001.1.16)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

FI

テーマコード(参考)

C O 8 G 69/32

C O 8 G 69/32

4 J 0 0 1

審査請求 未請求 請求項の数 3 O.L (全 13 頁)

(21)出願番号 特願平11-187915

(22)出願日 平成11年7月1日(1999.7.1)

(71)出願人 597071652

財団法人 化学技術戦略推進機構  
東京都台東区柳橋2丁目22番13号

(74) 上記 1 名の代理人 100102668

弁理士 佐伯 憲生

(71)出願人 000001144

工業技術院長

東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

(74) 上記 1 名の複代理人 100102668

弁理士 佐伯 憲生 (外1名)

(72)発明者 松永 代作

東京都港区芝浦4-4-27

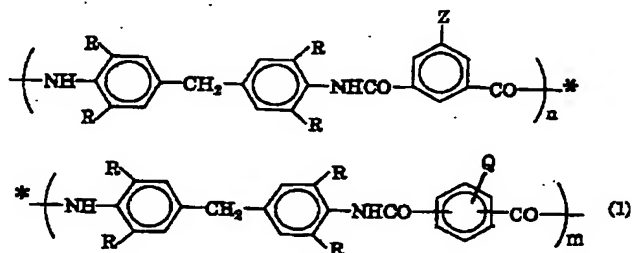
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 機能性液晶性ポリアミド重合体

(57)【要約】 (修正有)

【課題】耐熱性、耐久性に優れた機能性の高い液晶性重合体を開発すること。

\*【解決手段】次の式（１）で示される液晶性ポリアミド重合体



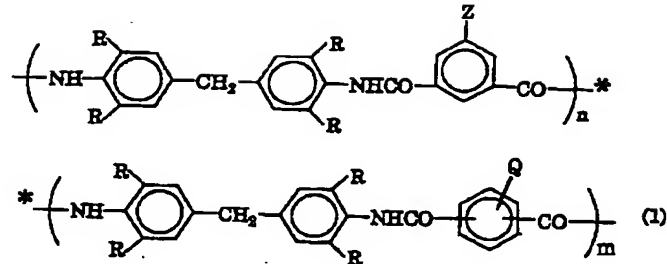
(式(1)において、Rはメチル基、エチル基、*i*-ブ  
 ロピル基、塩素原子を示し、 $m+n$ は5~10000の  
 整数であることを条件に、 $n$ は1~10000の整数、  
 $m$ は0~1000を表す。Qは水素原子又はアゾ基を含  
 まない置換基、ZはC<sub>1</sub>~C<sub>10</sub>のアルコキシ又はジ  
 (C<sub>1</sub>~C<sub>10</sub>)アルキルアミノ置換フェニル(又はナフ

テル)アゾ基、又は Y-フェニル(又はナフチル)アゾフェニルオキシ(C<sub>1</sub>~C<sub>10</sub>)アルカノイルオキシ基を表し、Yは水素原子、フッ素原子、塩素原子、ニトロ基、シアノ基、C<sub>1</sub>~C<sub>10</sub>のアルキル基、C<sub>1</sub>~C<sub>10</sub>のアルコキシ基又は(C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>)アルキルオキシカルボニルビニル基を表す。)

【特許請求の範囲】

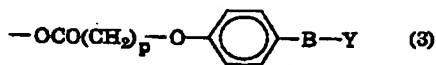
【請求項1】下記式(1)

\*【化1】



(式(1)において、Rはメチル基、エチル基、i-プロピル基、塩素原子を示し、m+nは5~10000の整数であることを条件に、nは1~10000の整数、mは0~100nを表す。Qは水素原子又はアゾ基を含まない置換基、Zは次の式(2)又は式(3)の基をそれぞれ表す。)

【化2】

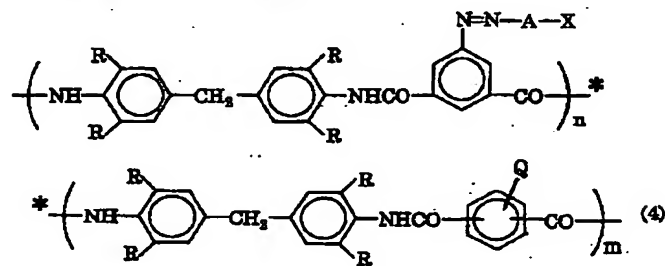


(式(2)又は式(3)において、Aは基X以外に更に置換基を持っていてもよいベンゼン環、ナフタレン環を※

※表し、XはC<sub>1</sub>~C<sub>10</sub>のアルコキシ基又はジ(C<sub>1</sub>~C<sub>3</sub>)アルキルアミノ基を表し、ジアルキルアミノ基におけるアルキル基は非置換又は片方若しくは両者がシアノ基若しくはヒドロキシ基で置換されていてもよい。Bはアゾ基を介してフェニル基と結合したベンゼン環若しくはナフタレン環を表し、Yは水素原子、フッ素原子、塩素原子、ニトロ基、シアノ基、C<sub>1</sub>~C<sub>10</sub>のアルキル基、C<sub>1</sub>~C<sub>10</sub>のアルコキシ基又は(C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>)アルキルオキシカルボニルビニル基を表し、基B上には更にY以外の置換基を有してもよい。pは1~10の整数を表す。)で表される機能性液晶性ポリアミド重合体。

【請求項2】下記式(4)

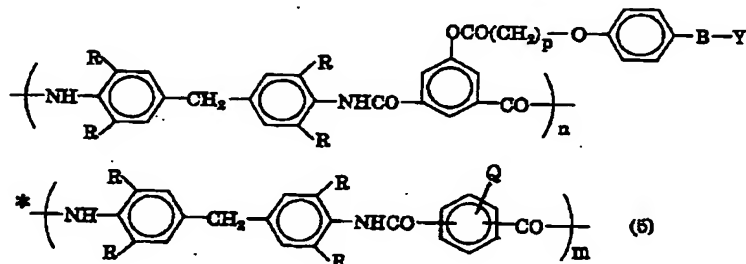
【化3】



(式(4)において、R、A、X、Q、m及びnは請求項1におけるのと同じ意味を表す。)で表される機能性液晶性ポリアミド重合体。★

★【請求項3】下記式(5)

【化4】



(式(5)において、R、B、Y、Q、m、n及びpは請求項1におけるのとおなじ意味を表す。)で表される液晶性ポリアミド重合体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

50 【発明の属する技術分野】本発明は新規ポリアミド重合

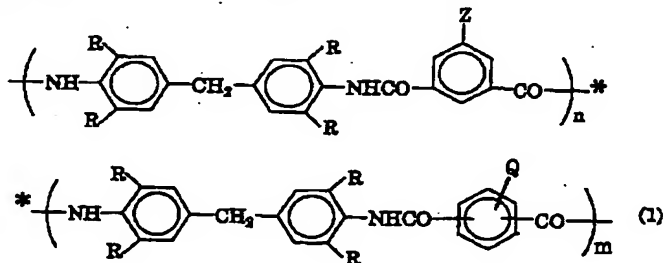
体に関する。更に詳しくは機能性に優れた液晶性ポリアミド重合体に関する。

#### 【0002】

【従来の技術】液晶性の高分子化合物はサーモトロピック液晶高分子とリオトロピック液晶高分子に分けられ、これらはそれぞれの特性を活かしエンジニアリングプラスチック、機能性ポリマーとして産業上の応用が広がっている。このうちサーモトロピック液晶高分子としては、液晶性ポリエステルが、又リオトロピック液晶性高分子としては、芳香族ポリアミド（アラミド）がよく知られ、両者とも高強度、高耐熱性のエンジニアリングプラスチック材料として産業上の実績がある。これらはいわゆる主鎖型の液晶高分子であるが、これとは別に高分子の側鎖に低分子メソゲンを導入した側鎖型高分子液晶がある。メソゲンの分子運動が高いので機能性高分子として注目されている。

【0003】例えば、V.P.Shibaev等は、Polymer communications 24巻364頁（1983）において、シアノビフェニル基を側鎖に持ったアクリル酸エステル重合体（重合度：150）についてレーザビームによる熱書き込みを報告している。ネマティック温度で電界下でホメオトロピックに配向させたフィルムをT<sub>g</sub>（ガラス転移温度）以下に保つとその配向が凍結、保存される。これにレーザビームを照射して熔融すると、その部分の配向が破壊されランダムになり光は散乱して透過しなくなる。この記録はT<sub>g</sub>以下で保存され、ネマティック温度で消去が可能である。

【0004】飯村一賀等は、Rept. Progr. Polym. Phys. Japan, 26巻243頁（1983）、同27巻241頁（1984）において、p-シアノビフェニル-4-メタクリロイルオキシベンゾエートとS（-）-2-メチルブチルメタクリレートとの共重合体は約200～300℃の間でコレステリック液晶相を示し、そのピッチは\*



【0010】（式（1）において、Rはメチル基、エチル基、i-プロピル基、塩素原子を示し、m+nは5～10000の整数であることを条件に、nは1～10000の整数、mは0～100nを示す。Qは水素原子又はアゾ基を含まない置換基、Zは次の式（2）又は式（3）の基をそれぞれ表す。）

#### 【0011】

#### 【化6】

\* 共重合組成と温度に依存して変化し0.6～1.2nmとなることを報告している。

【0005】V.Kronganz等は、Nature、326巻582頁（1987）において、スピロビランを側鎖に持つアクリル酸エステル重合体がフォトクロミズム又はサーモクロミズムに基づく様々な現象を起こすことを報告している。T<sub>g</sub>以下で紫外線照射すると、光開環反応で生成したメロシアニンの単量体に基づく青色に着色するが、T<sub>g</sub>以上に加熱して液晶相とするとメロシアニンのH-会合体による赤色に着色する。いずれの状態も可視光を照射すると元の黄色のスピロビランに戻る。即ち、単一物質から光と熱の制御によって青、赤、黄色の三色を表示することが可能である。

【0006】J.H.Wendorff等は、Makromol. Chem., Rapid Commun., 10巻477頁（1989）においては、アゾベンゼンを側鎖に持つアクリル酸エステル重合体を二枚の基板で挟み込んで液晶セルとし平行配向させ、このものに可視光の偏光を照射すると、偏光軸に直角の方向にアゾベンゼンが再配列することを認めている。そして結果的に大きな複屈折変化が引き起こされ、ホログラム記録に応用できる事を報告している。

#### 【0007】

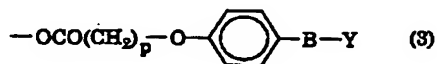
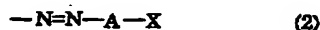
【発明が解決しようとする課題】側鎖型高分子液晶として広く研究されている液晶性アクリル酸エステル重合体は、耐熱性、耐溶剤性等においては必ずしも十分とは言えず、耐久性に優れた機能性液晶高分子の開発が望まれている。

#### 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、前記したような課題を解決すべく鋭意検討した結果本発明に至ったものである。即ち本発明は（1）下記式（1）

#### 【0009】

#### 【化5】



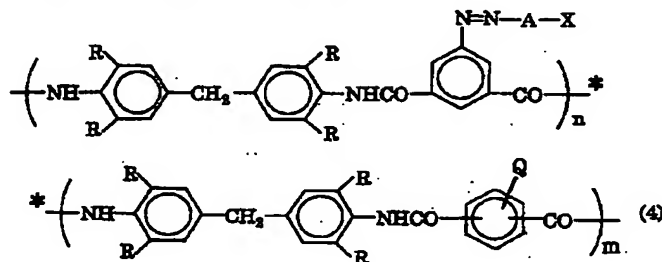
【0012】（式（2）又は式（3）において、Aは基X以外に更に置換基を持っていてもよいベンゼン環、ナ

フタレン環を表し、XはC<sub>1</sub>～C<sub>10</sub>のアルコキシ基又はジ(C<sub>1</sub>～C<sub>3</sub>)アルキルアミノ基を表し、ジアルキルアミノ基におけるアルキル基は非置換又は片方若しくは両者がシアノ基若しくはヒドロキシ基で置換されていてもよい。Bはアゾ基を介してフェニル基と結合したベンゼン環若しくはナフタレン環を表し、Yは水素原子、フッ素原子、塩素原子、ニトロ基、シアノ基、C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>\*

\*<sub>10</sub>のアルキル基、C<sub>1</sub>～C<sub>10</sub>のアルコキシ基又は(C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>)アルキルオキシカルボニルビニル基を表し、基B上には更にY以外の置換基を有してもよい。pは1～10の整数を表す。)で表される機能性液晶性ポリアミド重合体、(2)下記式(4)

【0013】

【化7】

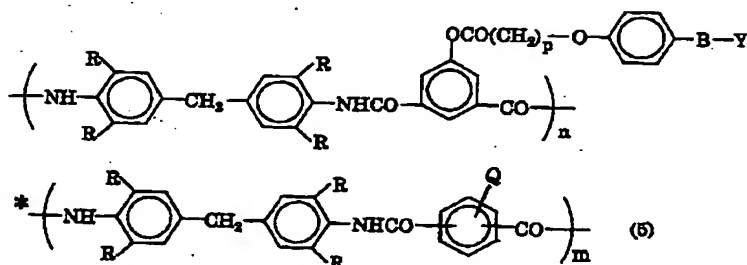


【0014】(式(4)において、R、A、X、Q、m ※ (5)

及びnは請求項1におけるのと同じ意味を表す。)で表される機能性液晶性ポリアミド重合体、(3)下記式 ※

【0015】

【化8】



【0016】(式(5)において、R、B、Y、Q、m、n及びpは請求項1におけるのとおなじ意味を表す。)で表される液晶性ポリアミド重合体、を提供する。

【0017】本発明の機能性液晶性ポリアミド重合体は、結合しているアゾ基の光活性に基づいて、記録材料、配向膜、非線形光学材料等様々な機能の発現が期待出来る。

【0018】

【発明の実施の態様】以下、本発明について詳細に説明する。本発明において、C<sub>1</sub>～C<sub>10</sub>のアルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、n-又はi-プロポキシ基、n-、i-又はt-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基、ノニルオキシ基、デシルオキシ基等が挙げられる。また、C<sub>1</sub>～C<sub>10</sub>のアルキル基としては、メチル基、エチル基、n-又はi-プロピル基、n-、i-又はt-ブチル基、ペンチル、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等が挙げられる。また、C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>のアルキル基としてはC<sub>1</sub>～C<sub>10</sub>のアルキル基として挙げたもののうち、C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>のものが挙げられる。シアノ基又はヒドロキシ基で置換されていても

よいジ(C<sub>1</sub>～C<sub>3</sub>)アルキルアミノ基としてはジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジプロピルアミノ基、メチルエチルアミノ基、ジヒドロキシエチルアミノ基、ヒドロキシエチルメチルアミノ基、ヒドロキシエチルエチルアミノ基、ヒドロキシエチルプロピルアミノ基、ジシアノエチルアミノ基、シアノエチルメチルアミノ基、シアノエチルエチルアミノ基、シアノエチルプロピルアミノ基等があげられ、非置換のジ(C<sub>1</sub>～C<sub>3</sub>)アルキルアミノ基、ジヒドロキシ又はジシアノエチルアミノ基、ヒドロキシエチル(C<sub>1</sub>～C<sub>3</sub>)アルキルアミノ基等が好ましい。また、Qにおけるアゾ基を含まない置換基としては不活性なものであれば特に制限はなく、例えば、フッ素原子又は塩素原子等のハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、C<sub>1</sub>～C<sub>10</sub>のアルキル基、C<sub>1</sub>～C<sub>10</sub>のアルコキシ基等が挙げられ、置換基を有しうるのは、不活性な置換基を有していてもよい。

【0019】本発明の機能性に優れた液晶性ポリアミド樹脂は、光活性基を結合させたジカルボン酸単量体、所望により更に光活性基を有しないジカルボン酸単量体と、もう一方の単量体であるジアミンとを反応させて得ることが出来る。即ち、5-Z-イソフタル酸(Zは前記と同じ意味を示す。)、所望により更に置換又は非

置換の光活性基(アゾ基)を有しないジカルボン酸と4, 4'-ジアミノ-3, 5, 3', 5'-テトラ-R-フェニルメタン(Rは前記と同じ意味を示す。)とを、N-メチルピロリドン(NMP)等の不活性有機溶媒中で、アミンとカルボン酸の縮合に使用される縮合触媒、例えばトリフェニルフォスファイトとピリジン等の存在下で、通常加熱下、例えば40℃~200℃程度、好ましくは60℃~150℃程度で、縮重合反応させることにより得ることができる。反応時間は特に制限はないが通常0.5時間~2.4時間程度で目的のポリアミド樹脂を得ることができる。高分子量の重合体を得る場合には、ハロゲン化リチウム等の存在下に反応を行ってもよい。

【0020】光活性基を結合させたジカルボン酸単量体である5-Z-イソフタル酸としては例えば5-

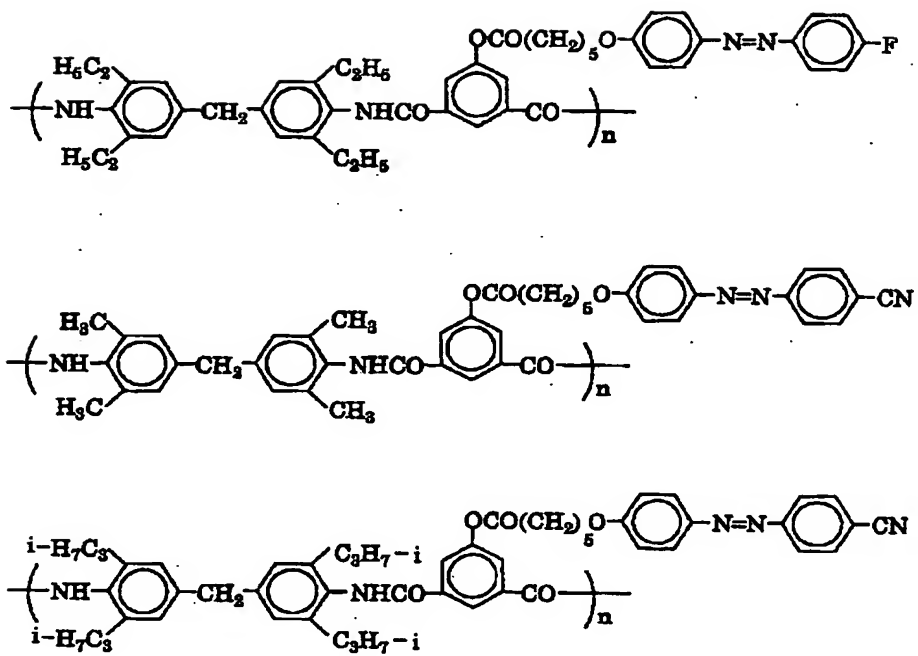
(4'-n-ヘキシルオキシフェニルアゾ)イソフタル酸、5-(4'-メトキシフェニルアゾ)イソフタル酸等の5-(4'-(C<sub>1</sub>~C<sub>10</sub>))アルコキシフェニルアゾ)イソフタル酸、5-(4'-ジメチルアミノ)フェニルアゾイソフタル酸等の5-(4'-ジ(C<sub>1</sub>~C<sub>3</sub>))アルキルアミノ)フェニルアゾイソフタル酸、5-(4'-ジヒドロキシエチルアミノ)フェニルアゾイソフタル酸、5-(4'-ヒドロキシエチルメチルアミノ)フェニルアゾイソフタル酸等の5-(4'-ヒドロキシ置換(C<sub>1</sub>~C<sub>3</sub>))アルキル(非置換又はヒドロキシ置換)(C<sub>1</sub>~C<sub>3</sub>))アルキルアミノ)フェニルアゾイソフタル酸、5-(4'-ジシアノエチルアミノ)フェニルアゾイソフタル酸、5-(4'-シアノエチルメチルアミノ)フェニルアゾイソフタル酸等の5-(4'-シアノ置換(C<sub>1</sub>~C<sub>3</sub>))アルキル(非置換又はシアノ置換)(C<sub>1</sub>~C<sub>3</sub>))アルキルアミノ)フェニルアゾイソフタル酸、5-(4'-ジメチルアミノ)ナフチルアゾイソフタル酸等の5-(4'-ジ(C<sub>1</sub>~C<sub>3</sub>))アルキルアミノ)ナフチルアゾイソフタル酸、5-(4'-n-ヘキシルオキシナフチルアゾ)イソフタル酸、5-(4'-メトキシナフチルアゾ)イソフタル酸等の5-(4'-(C<sub>1</sub>~C<sub>10</sub>))アルコキシナフチルアゾ)イソフタル酸、5-(4'-シアノ又はニトロフェニルアゾフェニル)オキシアセチルオキシイソフタル酸、5-(4'-シアノ又はニトロフェニルアゾフェニル)オキシヘキサノイルオキシイソフタル酸、5-(4'-シアノ又はニトロフェニルアゾフェニル)オキシデカノイルオキシイソフタル酸等の5-(4'-シアノ又はニトロフェニルアゾフェニル)オキシ(C<sub>1</sub>~C<sub>10</sub>))アルカノイルオキシイソフタル酸、5-(4'-ヘキシルフェニルアゾフェニル)オキシアセチルオキシイソフタル酸、5-(4'-エチルフェニルアゾフェニル)オキシヘキサノイルオキシイソフタル酸等の5-(4'-(C<sub>1</sub>~C<sub>10</sub>))アルキルフェニルアゾフェニル)オキシ(C<sub>1</sub>~C<sub>10</sub>))アルキルカルボニルオキシイソフタル酸、5-(4'-ヘキシルオキシフェニルアゾフェニル)オキシヘキサノイルオキシイソフタル酸等の5-(4'-(C<sub>1</sub>~C<sub>10</sub>))アルコキシフェニルアゾフェニル)オキシ(C<sub>1</sub>~C<sub>10</sub>))アルカノイルオキシイソフタル酸、5-(4'-フルオロ又はクロルフェニルアゾフェニル)オキシヘキサノイルオキシイソフタル酸等の5-(4'-フルオロ又はクロルフェニルアゾフェニル)オキシ(C<sub>1</sub>~C<sub>10</sub>))アルカノイルオキシイソフタル酸、5-(4'-ブチルオキシカルボニルビニルフェニルアゾフェニル)オキシヘキサノイルオキシイソフタル酸等の5-(4'-(C<sub>1</sub>~C<sub>10</sub>))アルキルオキシカルボニルビニルフェニルアゾフェニル)オキシ(C<sub>1</sub>~C<sub>10</sub>))アルカノイルオキシイソフタル酸が挙げられる。

【0021】置換又は非置換の光活性基(アゾ基)を有しないジカルボン酸としては例えば、5-ヒドロキシイソフタル酸、5-ペンチルオキシイソフタル酸、5-ジメチルアミノエチルオキシイソフタル酸、5-ジエチルアミノエチルオキシイソフタル酸、5-スルホイソフタル酸、5-ニトロイソフタル酸、5-ジメチルアミノイソフタル酸等を挙げることが出来る。

【0022】重合によって得られる光活性基を結合した液晶性ポリアミド重合体は、光活性基を有するジカルボン酸単量体を反応させたホモポリマー、光活性基を有するジカルボン酸単量体と光活性基を持たない同種のジカルボン酸単量体とを反応させたコポリマーのいずれでもよい。光活性基を有するジカルボン酸単量体と光活性基を持たない同種のジカルボン酸単量体との使用割合を変えることで液晶性ポリアミド樹脂中の光活性基の結合量を調節することが出来る。その使用割合は単量体の構造にも依存するが、1:0から1:100、より好ましくは1:0から1:50の範囲である。本発明の液晶性ポリアミド樹脂の具体例としては次の化合物を挙げることが出来る。

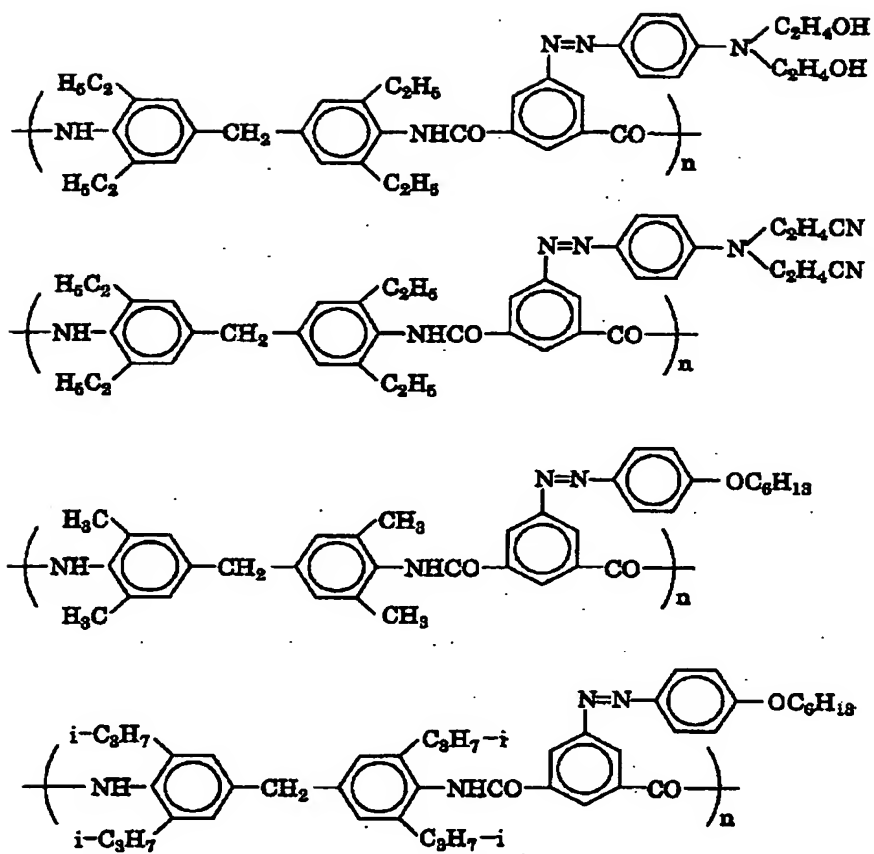
【0023】

【化9】



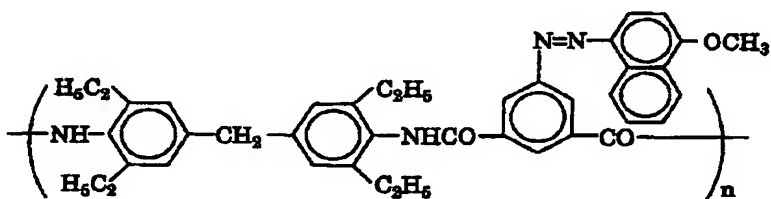
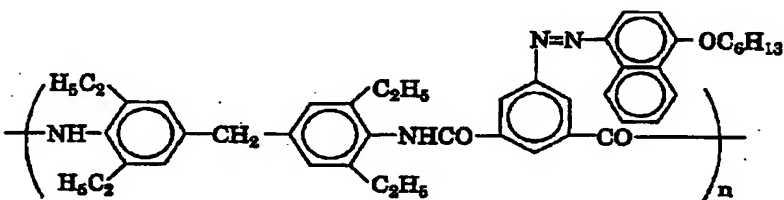
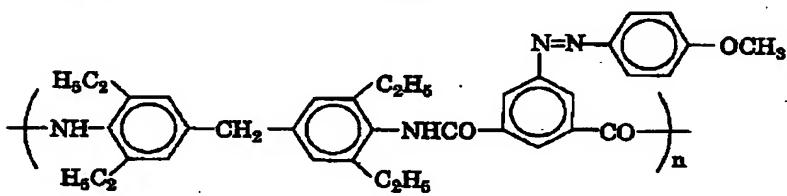
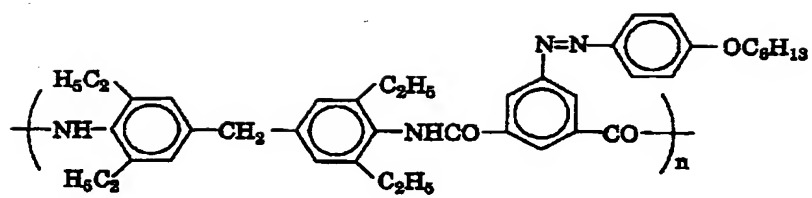
【0024】

【化10】



【0025】

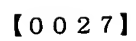
【化11】

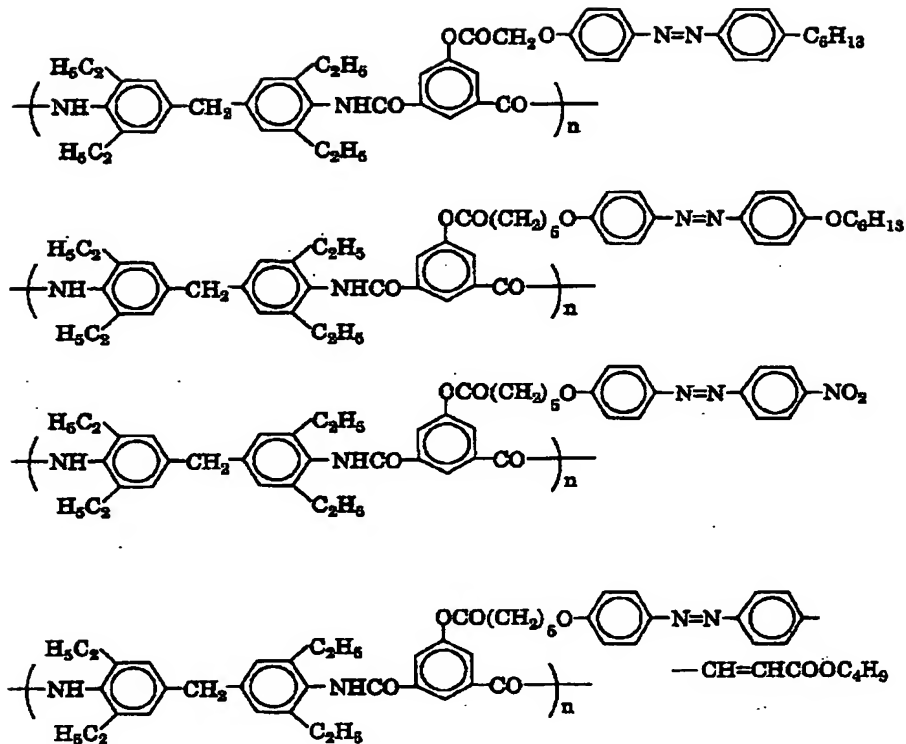


【0026】

【化12】







【0028】本発明の重合体は非線形光学材料、レーザー照射による光記録材料等の材料として用いることにより優れた効果が得られる。

【0029】

【実施例】以下実施例により本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。実施例中、部は特に限定しない限り重量部を表す。

【0030】実施例1

ポリアミド化合物(1)の合成。

NMP (N-メチルピロリドン) 50部中に5-(4'-

-n-ヘキシルオキシフェニルアゾ) イソフタル酸

3.7部、4,4'-ジアミノ-3,5,3',5'-\*

GPC分析条件

カラム: Shodex, KD-802.5 (商品名) (昭和電工製、DMFを溶離液とするポリマーの分子量測定用カラム)

250mm×2本、温度40℃

溶離液: DMF、1.0ml/min 検出器: RI

MN MW MZ MW/MN MZ/MN

1,113 154,968 968,183 139.220 869.220

(注) MN: 数平均分子量 MW: 重量平均分子量 MZ: Z平均分子量

30\* テトラエチルジフェニルメタン (TEDPM: 日本化薬(株)製) 3.1部を加え攪拌、溶解する。次いでトリフェニルフォスファイト9.3部、ピリジン2.4部を加え、100℃にて10時間攪拌し、反応させる。反応終了後水30部を加え、上澄み液をデカンテーションで除き2%炭酸ソーダ水溶液100部を加え一晚攪拌し、結晶化させる。生成した結晶を濾過し水洗乾燥して、ポリアミド化合物(1)6.4部を得る。少量のNMPに加熱溶解しメタノールで希釈し再沈殿させ、精製品を得る。精製品についてのGPC分析の結果は以下の通りである。

【0031】

## DMF:ジメチルホルムアミド

【0032】ポリアミド化合物(1)の原料として使用した5-(4'-n-ヘキシルオキシ)フェニルアゾイソフタル酸の合成。水70部中に5-アミノイソフタル酸ジエチルエステル21.9部、6N塩酸31部を加え氷水で冷却する。亜硝酸ソーダ6.4部を水20部に溶解し、5℃以下で添加してジアゾ化する。別に、フェノール8.7部、炭酸ソーダ11.2部、水100部のカップリング溶液を調製し氷水で冷却する。このカップリング溶液中に5℃以下で上記ジアゾニウム溶液を添加し、10℃以下で終夜撹拌する。次いで、6N塩酸20部を加え濾過し水洗乾燥してモノアゾ色素5-(4'-オキシ)フェニルアゾイソフタル酸ジエチルエステル28.7部を得る。次に、DMF60部中に上記モノアゾ色素11.6部、炭酸ソーダ3.6部、n-ヘキシルブロマイド8.4部を仕込み100℃で10時間撹拌し、反応させる。反応後水120部を加え終夜撹拌する。析出した結晶を濾過し水洗する。更に、このウェットケーキをメタノール60部中に苛性ソーダ4.1部を溶解した溶液中に仕込み55-65℃で4時間撹拌し、\*20

MN	MW	MZ	MW/MN	MZ/MN
1,914	170,611	684,268	89.120	357.433

【0034】ポリアミド化合物(2)の原料として使用した5-(4'-メトキシ)フェニルアゾイソフタル酸の合成。DMF100部中に、実施例1で得たモノアゾ色素5-(4'-オキシ)フェニルアゾイソフタル酸ジエチルエステル17.1部、炭酸ソーダ5.3部、トルエンスルホン酸メチル18.6部を仕込み100℃で10時間撹拌し、反応させる。反応終了後水200部を加え終夜撹拌する。析出した結晶を濾過し水洗する。更に、このウェットケーキをメタノール100部中に苛性ソーダ6.0部を溶解した溶液中に仕込み55-65℃で5時間撹拌し、反応させる。反応終了後水200部を加えて完全に溶解するのを確認して6N塩酸を加えて中和し、析出する結晶を濾過し、水洗、乾燥して、5-(4'-メトキシ)フェニルアゾイソフタル酸12.7部を得る。

MN	MW	MZ	MW/MN	MZ/MN
2,104	48,248	327,054	22.926	155.406

【0036】ポリアミド化合物(3)の原料として使用した5-(4'-ジメチルアミノ)フェニルアゾイソフタル酸の合成。氷水100部中に5-アミノイソフタル酸9.05部、6N塩酸17部を加え氷水で冷却する。亜硝酸ソーダ3.45部を水10部に溶解し、5℃以下で添加してジアゾ化する。別に、N、N-ジメチルアニリン6.3部、6N塩酸8.5部、氷水60部のカップリング溶液を調製し氷水で冷却する。このカップリング溶液中に5℃以下で上記ジアゾニウム溶液を添加し、2%炭酸ソーダ溶液を加えてpH4~6を保ちながら10℃以下で終夜撹拌する。析出した結晶を濾過し、

\*反応させる。反応終了後水200部を加えて完全溶解するのを確認して6N塩酸を加えて中和し析出する結晶を濾過し、水洗、乾燥して、5-(4'-n-ヘキシルオキシ)フェニルアゾイソフタル酸5.6部を得る。

## 【0033】実施例2

ポリアミド化合物(2)の合成。NMP50部中に5-(4'-メトキシフェニルアゾ)イソフタル酸3.0部、4,4'-ジアミノ-3,5,3',5'-テトラエチルジフェニルメタン(TEDPM)3.1部を加え撹拌、溶解する。次いでトリフェニルフォスファイト9.3部、ピリジン2.4部を加え、100℃にて10時間撹拌し、反応させる。反応終了後水30部を加え、上澄み液をデカンテーションで除き2%炭酸ソーダ水溶液100部を加え一晚撹拌し、結晶化させる。生成した結晶を濾過し水洗、乾燥して、ポリアミド化合物(2)5.7部を得る。少量のNMPに加熱溶解しメタノールで希釈し再沈殿し、精製品を得る。精製品についてのGPC分析の結果は以下の通りである。GPC分析条件は実施例1と同じ

## ※【0035】実施例3

ポリアミド化合物(3)の合成。NMP50部中に5-(4'-ジメチルアミノ)フェニルアゾイソフタル酸3.1部、4,4'-ジアミノ-3,5,3',5'-テトラエチルジフェニルメタン(TEDPM:日本化薬(株)製)3.1部を加え撹拌、溶解する。次いでトリフェニルフォスファイト9.3部、ピリジン2.4部を加え、100℃にて10時間撹拌し、反応させる。反応終了後水50部を加え、上澄み液をデカンテーションで除き2%炭酸ソーダ水溶液100部を加え一晚撹拌し、結晶化させる。生成した結晶を濾過し、水洗、乾燥して、ポリアミド化合物(3)5.9部を得る。少量のNMPに加熱溶解しメタノールで希釈し再沈殿し、精製品を得る。精製品についてのGPC分析の結果は以下の通りである。GPC分析条件は実施例1と同じ。

※

水洗、乾燥してモノアゾ色素5-(4'-ジメチルアミノ)フェニルアゾイソフタル酸15.5部を得る。

## 【0037】実施例4

ポリアミド化合物(4)の合成。NMP50部中に5-(4'-ジメチルアミノ)ナフチルアゾイソフタル酸3.6部、4,4'-ジアミノ-3,5,3',5'-テトラエチルジフェニルメタン(TEDPM:日本化薬(株)製)3.1部を加え撹拌、溶解する。次いでトリフェニルフォスファイト9.3部、ピリジン2.4部を加え、100℃にて10時間撹拌し、反応させる。反応終了後水50部を加え、上澄み液をデカンテーションで

除き 2%炭酸ソーダ水溶液 100 部を加え一晩攪拌し、結晶化させる。生成した結晶を濾過し水洗、乾燥して、ポリアミド化合物 (4) 6.4 部を得る。少量の NMP に加熱溶解しメタノールで希釈し再沈殿させ、精製品を得る。精製品についての GPC 分析の結果は以下の通りである。GPC 分析条件は実施例 1 と同じ

MN	MW	MZ	MW/MN	MZ/MN
2,594	219,140	626,873	84.463	241.617

【0038】ポリアミド化合物 (4) の原料として使用した 5-(4'-ジメチルアミノ)ナフチルアゾイソフタル酸の合成。氷水 100 部中に 5-アミノイソフタル酸 9.05 部、6N 塩酸 17 部を加え氷水で冷却する。亜硝酸ソーダ 3.45 部を水 10 部に溶解し、5℃以下で添加してジアゾ化する。別に、1-N、N-ジメチルナフチルアミン 8.9 部、6N 塩酸 8.5 部、氷水 60 部のカップリング溶液を調製し氷水で冷却する。このカップリング溶液中に 5℃以下で上記ジアゾニウム溶液を添加し、2%炭酸ソーダ溶液を加えて pH 4~6 を保ちながら 10℃以下で終夜攪拌する。析出した結晶を濾過し、水洗、乾燥してモノアゾ色素 5-(4'-ジメチルアミノ)ナフチルアゾイソフタル酸 15.8 部を得る。

#### 【0039】実施例 5

ポリアミド化合物 (5) の合成。NMP 50 部中に 5-(4'-メトキシナフチルアゾ)イソフタル酸 3.5 部、4,4'-ジアミノ-3,5,3',5'-テトラエチルジフェニルメタン (TEDPM) 3.1 部を加え攪拌、溶解する。次いでトリフェニルフォスファイト 9.3 部、ピリジン 2.4 部を加え、100℃にて 10 時間攪拌し、反応させる。反応終了後水 50 部を加え、上澄み液をデカンテーションで除き 2%炭酸ソーダ水溶液 100 部を加え一晩攪拌し、結晶化させる。生成した結晶を濾過し、水洗、乾燥して、ポリアミド化合物

(5) 3.5 部を得る。少量の NMP に加熱溶解しメタノールで希釈し再沈殿させ、精製品を得る。精製品についての GPC 分析の結果は以下の通りである。GPC 分析条件は実施例 1 と同じ

MN	MW	MZ	MW/MN	MZ/MN
1,130	36,286	897,872	32.083	793.879 *

MN	MW	MZ	MW/MN	MZ/MN
1,413	373,902	1149,616	264.605	813.565

【0042】ポリアミド化合物 (6) の原料として使用した 5-(4'-(4"-シアノフェニルアゾ)フェニル)オキシヘキサノイルオキシイソフタル酸の合成。原料となる 5-(4-(4-シアノフェニル)アゾ)フェノキシカプロン酸は、Langmuir, 1992 年 1007-1013 頁に記載の方法に従い合成した。トルエン 80 部中に 5-(4-(4-シアノフェニル)アゾ)フェノキシカプロン酸 10 部、塩化チオニル 10.7 部、ピリジン 2.4 部を加え、85℃で 5 時間攪拌し、反応させる。反応後

\*【0040】ポリアミド化合物 (5) の原料として使用した 5-(4'-メトキシ)ナフチルアゾイソフタル酸の合成。水 40 部中に 5-アミノイソフタル酸ジエチルエステル 12.6 部、6N 塩酸 18 部を加え氷水で冷却する。亜硝酸ソーダ 3.67 部を水 10 部に溶解し、5℃以下で添加してジアゾ化する。別に、1-ナフトール 7.7 部、炭酸ソーダ 6.5 部、水 60 部のカップリング溶液を調整し氷水で冷却する。このカップリング溶液中に 5℃以下で上記ジアゾニウム溶液を添加し、10℃以下で終夜攪拌する。次いで、6N 塩酸 12 部を加え濾過し、水洗、乾燥してモノアゾ色素 5-(4'-オキシ)ナフチルアゾイソフタル酸ジエチルエステル 20.7 部を得る。次に、DMF 60 部中に上記モノアゾ色素 12.5 部、炭酸ソーダ 2.9 部、トルエンスルホン酸メチル 10.0 部を仕込み 100℃で 10 時間攪拌し、反応させる。反応終了後水 120 部を加え終夜攪拌する。析出した結晶を濾過し水洗する。更に、このウェットケーキをメタノール 70 部中に苛性ソーダ 3.3 部を溶解した溶液中に仕込み 55-65℃で 4 時間攪拌し、反応させる。反応終了後水 200 部を加えて完全溶解するのを確認して 6N 塩酸を加えて中和し析出する結晶を濾過し、水洗、乾燥して、5-(4'-メトキシ)ナフチルアゾイソフタル酸 5.6 部を得る。

#### 【0041】実施例 6

ポリアミド化合物 (6) の合成。NMP 50 部中に 5-(4'-(4"-シアノ)フェニルアゾフェニル)オキシヘキサノイルオキシイソフタル酸 5.0 部、4,4'-ジアミノ-3,5,3',5'-テトラエチルジフェニルメタン (TEDPM) 3.1 部を加え攪拌、溶解する。次いでトリフェニルフォスファイト 9.3 部、ピリジン 2.4 部を加え、100℃にて 10 時間攪拌し、反応させる。反応終了後水 50 部を加え、上澄み液をデカンテーションで除き 2%炭酸ソーダ水溶液 100 部を加え一晩攪拌し、結晶化させる。生成した結晶を濾過し水洗乾燥して、ポリアミド化合物 (6) 7.5 部を得る。少量の NMP に加熱溶解しメタノールで希釈し再沈殿させ、精製品を得る。精製品についての GPC 分析の結果は以下の通りである。GPC 分析条件は実施例 1 と同じ

溶媒を減圧留去し、上記カプロン酸化合物の塩化物を得る。次にジメチルホルムアミド 50 部中に 5-ヒドロキシイソフタル酸 5.5 部、無水炭酸ソーダ 6.4 部を仕込み、更に上で得たカプロン酸塩化物を加え 50~60℃にて 10 時間攪拌反応させる。反応後水 200 部で希釈し、6N 塩酸を加えて中和し析出する結晶を濾過し、水洗、乾燥して、5-(4'-(4"-シアノフェニルアゾ)フェニル)オキシヘキサノイルオキシイソフタル酸 13 部を得る。

## 【0043】実施例7

ポリアミド化合物(1)の合成。NMP50部中に5-(4'-n-ヘキシルオキシフェニルアゾ)イソフタル酸3.7部、4,4'-ジアミノ-3,5,3',5'-テトラエチルジフェニルメタン(TEDPM:日本化薬(株)製)3.1部、塩化リチウム2部を加え攪拌、溶解する。次いでトリフェニルフォスファイト9.\*

MN	MW	MZ	MW/MN	MZ/MN
4,044	1,559,200	20,937,397	385.498	5176.582

## 【0044】実施例8

ポリアミド化合物(3)の合成。NMP50部中に5-(4'-ジメチルアミノ)フェニルアゾイソフタル酸3.1部、4,4'-ジアミノ-3,5,3',5'-テトラエチルジフェニルメタン(TEDPM:日本化薬(株)製)3.1部、塩化リチウム2部を加え攪拌溶解する。次いでトリフェニルフォスファイト9.3部、ピリジン2.4部を加え、100℃にて10時間攪拌し、※

MN	MW	MZ	MW/MN	MZ/MN
4,179	263,028	52,602,407	62.937	12,586.7

## 【0045】

【発明の効果】耐熱性、耐久性に優れた機能性の高い液★

\*3部、ピリジン2.4部を加え、100℃にて2時間攪拌し、反応させる。反応終了後メタノール500部中に投入し、結晶化させる。生成した結晶を濾過し、水洗、乾燥して、ポリアミド化合物(1)6.4部を得る。少量のNMPに加熱溶解しメタノールで希釈し再沈殿させ、精製品を得る。精製品についてのGPC分析の結果は以下の通りである。GPC分析条件は実施例1と同じ

10※反応させる。反応終了後水50部を加え、上澄み液をデカンテーションで除き2%炭酸ソーダ水溶液100部を加え一晚攪拌し、結晶化させる。生成した結晶を濾過し水洗、乾燥して、ポリアミド化合物(3)5.9部を得る。少量のNMPに加熱溶解しメタノールで希釈し再沈殿させ、精製品を得る。精製品についてのGPC分析の結果は以下の通りである。GPC分析条件は実施例1と同じ

20★晶性ポリアミド重合体を得られた。

フロントページの続き

(72)発明者 野路 稔  
群馬県高崎市城山町2-11-6

(72)発明者 玉置 敬  
茨城県つくば市東1丁目1番 工業技術院  
物質工学工業技術研究所内  
Fターム(参考) 4J001 DA01 DB02 DC16 DD03 DD04  
DD06 DD08 DD13 DD14 DD16  
EB35 EB36 EC66 GA13 JB11

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-011174

(43)Date of publication of application : 16.01.2001

(51)Int.Cl.

C08G 69/32

(21)Application number : 11-187915

(71)Applicant : JAPAN CHEMICAL INNOVATION  
INSTITUTE  
AGENCY OF IND SCIENCE &  
TECHNOL

(22)Date of filing : 01.07.1999

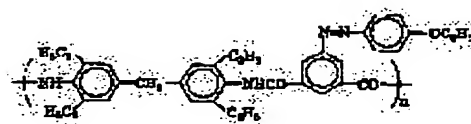
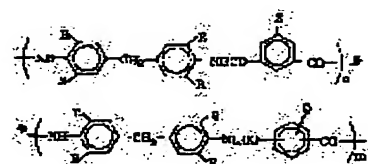
(72)Inventor : MATSUNAGA DAISAKU  
NOMICHI MINORU  
TAMAOKI TAKASHI

## (54) FUNCTIONAL LIQUID CRYSTAL POLYAMIDE POLYMER

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a highly functional liquid crystal polyamide polymer excellent in heat resistance and durability, and useful e.g. for recording materials, oriented films and nonlinear optical materials by forming a polymer having a specific chemical structure.

**SOLUTION:** This polymer is expressed by formula I [wherein R is methyl, ethyl, or the like; (m)+(n)=5 to 10,000, (n) is 1 to 10,000 and (m) is 0 to 100(n); Q is H or a substituent not containing azo group; Z is a group of N=N-A-X, or the like; a is benzene ring or naphthalene ring both capable of having at least one substituent in addition to a group of X; and X is a 1-10C alkoxy, or the like] and is e.g. a polymer of formula II. The polymer is obtained by the polycondensation reaction of 5-(4'-n-hexyloxyphenylazo)isophthalic acid, or the like with 4,4'-diamino-3,3',5,5'-tetraethyldiphenylmethane, or the like, in an inactive organic solvent such as N-methylpyrrolidone in the presence of a condensation catalyst such as a combination of triphenylphosphite with pyridine.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

16.09.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]